



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11047597 A**(43) Date of publication of application: **23 . 02 . 99**

(51) Int. Cl.

B01J 23/58
B01J 35/10
C07B 61/00
C07C 2/54
C07C 29/149
C07C 31/20
C07C 67/32
C07C 69/675

(21) Application number: **09203412**(22) Date of filing: **29 . 07 . 97**(71) Applicant: **UBE IND LTD**(72) Inventor: **IKEDA OSAMU**
ODAN KYOJI**(54) CATALYST FOR HYDROGENATION REACTION
AND HYDROGENATION METHOD****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain highly active catalyst for hydrogenation reaction capable of controlling deterioration of catalyst by accumulation and carbonization of side reaction and organic matter by a method wherein a noble metal is supported in a metallic state with porous lithium aluminate having a spinel structure wherein an average pore diameter and a pore volume have respectively specific values.

SOLUTION: The catalyst useful for hydrogenation

reaction of unsaturated hydrocarbon or the like is provided wherein a noble metal is supported in a metallic state with porous lithium aluminate having a spinel structure in which an average pore diameter is 40 to 1000 \AA , and a pore volume is 0.2 to 1.5 ml/g. The noble metal is exemplified by platinum, palladium, ruthenium, etc. Further, as the porous lithium aluminate, porous lithium aluminate wherein lithium, aluminum, and divalent metal are contained as the metallic constituent, an atomic ratio of Li to Al is 0.2:5.0 to 1.5:5.0, and an atomic ratio of the divalent metal to Al has a value less than 2.0:5.0, is suitably used.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-47597

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 23/58

B 0 1 J 23/58

Z

35/10

3 0 1

35/10

3 0 1 Z

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 C 2/54

C 0 7 C 2/54

29/149

29/149

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-203412

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月29日

(72) 発明者 池田 攻

山口県宇部市常磐台2557 山口大学工学部
内

(72) 発明者 大段 恭二

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部
興産株式会社宇部研究所内

PTO 2001-2257

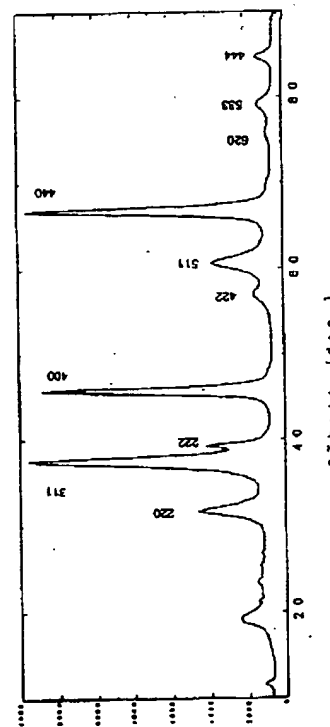
S.T.I.C. Translations Branch

(54) 【発明の名称】 水素化反応用触媒、及び水素化法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反応用触媒を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、平均細孔径が40～1000Åであって、細孔容積が0.2～1.5ml/gであるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒によって達成される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均細孔径が $40 \sim 1000 \text{ \AA}$ であって、細孔容積が $0.2 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ であるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒。

【請求項 2】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含み、Al に対する Li の原子比 (Li : Al) が $0.2 : 5.0 \sim 1.5 : 5.0$ であって、Al に対する二価金属の原子比 (二価金属 : Al) が $2.0 : 5.0$ より小さい値である請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 3】 二価金属が、マグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、又は銅である請求項 2 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 4】 多孔質リチウムアルミネートが、式： $\text{Li}_x \text{Me}_y \text{Al}_z \text{O}_{(15+x+2y)/2}$ (但し、x は $0.2 \sim 1.5$ の範囲内の数、y は 2.0 より小さい数、x + 2y は $0.5 \sim 4.0$ の範囲内の数) で表される請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 5】 多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウムとアルミニウムを含み、Al に対する Li の原子比 (Li : Al) が $0.2 : 5.0 \sim 1.5 : 5.0$ である請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 6】 多孔質リチウムアルミネートが、式： $\text{Li}_x \text{Al}_y \text{O}_{(15+x)/2}$ (但し、x は $0.5 \sim 1.5$ の範囲内の数) で表される請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 7】 多孔質リチウムアルミネートの比表面積が $30 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 8】 多孔質リチウムアルミネートのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合が 25% 以下である請求項 1 記載の水素化反応用触媒。

【請求項 9】 請求項 1 記載の水素化反応用触媒の存在下、カルボン酸エステルを水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項 10】 請求項 1 記載の水素化反応用触媒の存在下、不飽和炭化水素を水素化することを特徴とする水素化法。

【請求項 11】 (1) 多孔質リチウムアルミネート前駆体を $250 \sim 350^\circ\text{C}$ で熱処理し、次いで $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成し、更に $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成して、多孔質リチウムアルミネートを生成させ、(2) その多孔質リチウムアルミネートに貴金属の化合物を担持し、(3) 担持された貴金属の化合物を還元することを特徴とする請求項 1 記載の水素化反応用触媒の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応に有用な新規な水素化反応用

触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応においては、触媒として、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などの貴金属が、活性炭、アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、炭化ケイ素などの担体に担持された触媒が多く使用されている。このうち、活性炭に貴金属が担持された触媒では、貴金属の安定性や、酸素又は空気による再生操作に問題の残ることが多い。また、シリカ又はゼオライトに貴金属が担持された触媒では、有機物の蓄積ならびにその炭化が起こりやすく、触媒が劣化して長時間の使用に問題がある。

【0003】 アルミナに貴金属が担持された触媒では、前記のような問題は起こらないものの、貴金属の高分散化が充分ではなく、触媒活性も高いものではない。更に、反応によっては、望ましくない副反応が起こるといいう問題が生じる。また、チタニア、ジルコニア、又は炭化ケイ素に貴金属が担持された触媒では、貴金属を多量に担持することや高分散させることが困難で、触媒活性も充分に高くはない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 エステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として、前記のような問題のない触媒が望まれている。本発明は、特に、副反応を抑えることができ、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化も抑えることができる、高活性の水素化反応用触媒を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、平均細孔径が $40 \sim 1000 \text{ \AA}$ であって、細孔容積が $0.2 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ であるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなる水素化反応用触媒によって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の水素化反応用触媒は、平均細孔径が $40 \sim 1000 \text{ \AA}$ であって、細孔容積が $0.2 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ であるスピネル型構造を有する多孔質リチウムアルミネートに貴金属が金属状態で担持されてなるものである。この貴金属としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀などが挙げられ、本発明では、これら貴金属は金属状態で多孔質リチウムアルミネートに担持されている。

【0007】 本発明の多孔質リチウムアルミネートとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウム、アルミニウム、二価金属を含むものであって、Al に対する Li の原子比 (Li : Al) が $0.2 : 5.0 \sim 1.5 : 5.0$ で、Al に対する二価金属の原子比 (二価金属 : Al) が $2.0 : 5.0$ より小さい値である (特に Li : Al が $0.2 : 5.0 \sim 1.5 : 5.0$)。

3:5.0で、二価金属:Alが0.1:5.0~2.0:5.0である)前記の多孔質リチウムアルミネートが好適に挙げられる。

【0008】そして、この多孔質リチウムアルミネートは、特に、式: $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Al}_z\text{O}_{(1.5+x+2y)/2}$ (但し、 x は0.2~1.5の範囲内の数、 y は2.0より小さい数、 $x+2y$ は0.5~4.0の範囲内の数)で表される前記の多孔質リチウムアルミネートであることが好ましい。前記の二価金属としては、マグネシウム、亜鉛、コバルト、ニッケル、銅が好ましいが、中でもマグネシウム、亜鉛が好ましく、更には亜鉛が好ましい。金属成分としてリチウム、アルミニウム及び二価金属を含む多孔質二価金属リチウムアルミネートとしては、例えば、リチウム亜鉛アルミネート、リチウムマグネシウムアルミネートが挙げられる。

【0009】また、本発明の多孔質リチウムアルミネートとしては、多孔質リチウムアルミネートが、金属成分としてリチウムとアルミニウムを含むものであって、Alに対するLiの原子比(Li:Al)が0.2:5.0~1.5:5.0、特に0.5:5.0~1.5:5.0である前記の多孔質リチウムアルミネートが好適に挙げられる。そして、この多孔質リチウムアルミネートは、特に、式: $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_{(1.5+y)/2}$ (但し、 x は0.5~1.5の範囲内の数)で表される前記の多孔質リチウムアルミネートであることが好ましい。

【0010】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、X線回折によれば、 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Al}_z\text{O}_8$ 又は LiAl_2O_3 で表される化合物の結晶構造に由来する回折線のみが現れるか、あるいは $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{Al}_z\text{O}_8$ 又は LiAl_2O_3 で表される化合物の結晶構造に由来する回折線と LiAlO_2 にて表される化合物の結晶構造に由来する回折線とが現れる化合物である。なお、本発明で使用される多孔質リチウムアルミネートのスピネル構造は、欠陥スピネル構造であってもよい。

【0011】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、その表面部分のみがスピネル構造を持つものであってもよく、例えば、表面部分がスピネル構造を持ち、内部が非晶質あるいは他の結晶構造のものであってもよい。また、本発明で使用される多孔質リチウムアルミネートは、その内部の化学組成が表面部分と同一である必要はなく、例えば、内部がアルミナなど他の物質から構成されているものであってもよい。

【0012】なお、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、その表面に強い酸点(アンモニアの吸着によって発生する吸着熱が90kJ/モル以上である部位)を持たないか、あるいは強い酸点を持つ場合でもその値が0.1ミリモル/g以下であることが好ましい。アンモニアの吸着により発生する吸着熱は、「表面、第20巻、第12号、697頁」以降に記載の方法により測定できる。

【0013】また、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合が25%以下であることが好ましい。このスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は、「J. Ceramic Soc. Jpn., 104, 774 (1996)」以降に記載のプロファイルフィッティング法により測定されるものである。

【0014】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、通常、粉末、粒子状、又はペレットなどの成形体として用いられる。それらのサイズは特に限定されないが、粉末では粒径20~100 μm のもの、粒子状では4~200メッシュのもの、成形体では直径0.5~10mmのものが好ましい。また、本発明の多孔質リチウムアルミネートは、比表面積(BET比表面積)が30~300 m^2/g 、特に50~200 m^2/g 、更には50~150 m^2/g であることが好ましい。

【0015】本発明の多孔質リチウムアルミネートは、比表面積(BET比表面積)が30 m^2/g 以上、好ましくは30~300 m^2/g のアルミナ粒子とリチウム塩(硝酸リチウム、水酸化リチウム等)から製造することができ、また、アルミナゾルと前記リチウム塩から製造することもできる。このとき、多孔質リチウムアルミネート前駆体(アルミナ粒子にリチウム塩を吸着又は付着させたもの、あるいはアルミナゾルとリチウム塩の混合物)を500℃以上、好ましくは700~1000℃で1~20時間焼成することによって、多孔質リチウムアルミネートが形成されるが、これら前駆体はまず300℃付近(250~350℃)で0.5~5時間熱処理し、次いで500℃付近(400~600℃)で0.5~5時間焼成し、更に700~1000℃で1~20時間焼成することが好ましい。なお、この製造においては、必要に応じて、原料に前記二価金属の水溶性塩を加えることができる。

【0016】本発明の水素化反応用触媒は、前記のような多孔質リチウムアルミネートに、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、銀等の貴金属が金属状態で担持されているものである。この触媒において、貴金属の担持量は、貴金属原子として、多孔質リチウムアルミネートに対して0.1~10重量%、特に0.5~7重量%であることが好ましい。なお、これら貴金属の中では、白金、パラジウム、ルテニウムが好ましい。

【0017】貴金属が多孔質リチウムアルミネートに金属状態で担持された触媒は、含浸法、蒸発乾固法等の通常の担持法により、前記貴金属の化合物が多孔質リチウムアルミネートに担持された触媒を得た後、これを水素、一酸化炭素、ギ酸ナトリウム、ヒドラジン、シュウ酸、ホルマリン等の還元剤により20~300℃で還元することによって得ることができる。なお、貴金属が多孔質リチウムアルミネートに金属状態で担持された触媒の細孔特性及び比表面積は、担体として用いる多孔質リ

チウムアルミネートの細孔特性及び比表面積と実質的に同一である。

【0018】このとき、貴金属の化合物としては、例えば、前記貴金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物）、無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩等）、有機酸塩（酢酸塩、安息香酸塩、アセチルアセトナート等）が使用される。それらの具体例としては、塩化白金、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、フッ化パラジウム、テトラクロロパラジウム酸リチウム、テトラクロロパラジウム酸ナトリウム、テ

トラクロロパラジウム酸カリウム、塩化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、塩化ロジウム、臭化ロジウム、ヨウ化ロジウム等のハロゲン化物や、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、リン酸パラジウム、硝酸ロジウム、硫酸ロジウム、硝酸銀等の無機酸塩や、酢酸パラジウム、安息香酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、酢酸ロジウム等の有機酸塩が挙げられる。

【0019】本発明の水素化反応用触媒は、カルボン酸エステル（例えば、モノカルボン酸エステル、ジカルボン酸ジエステル等）を水素化してオキシカルボン酸エ

ステル及び／又はアルコールを得る水素化法や、不飽和炭化水素（例えば、ヘテロ環式不飽和炭化水素、アセチレン系炭化水素等）を水素化して飽和炭化水素を得る水素化法などにおいて、副反応を引き起こすことがなく、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、高活性の触媒として有用である。例えば、シュウ酸ジエステル等のカルボン酸エステル（特に、ジカルボン酸ジエステル）の水素化反応においては、グリコール酸エステル等のオキシカルボン酸エステル及び／又はエチレングリコール等のアルコールを高転化率及び高選択率で

得ることができる。また、キノリン、イソキノリン等の不飽和炭化水素（特に、ヘテロ環式不飽和炭化水素）の水素化反応においては、パーヒドロキノリン、パーヒドロイソキノリン等の飽和炭化水素を高転化率及び高選択率で得ることができる。

【0020】カルボン酸エステルの水素化は、例えば、本発明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、カルボン酸エステルを供給して気相で行うことができる。このとき、反応温度は80～300℃、特に130～250℃であることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は加圧が適当である。また、接触時間は、0.1～20秒、特に0.5～10秒程度であることが好ましい。また、本発明の反応は気相に限られるものではなく、例

離される。

【0021】不飽和炭化水素の水素化は、例えば、本発明の水素化反応用触媒を充填した反応器に、不飽和炭化水素を供給して気相で行うことができる。このとき、反応温度は100～300℃、特に130～250℃であることが好ましい。反応圧力は、通常は常圧又は加圧が適当である。また、接触時間は、0.1～20秒、特に0.5～10秒程度であることが好ましい。また、本発明の反応は気相に限られるものではなく、例えば、液相懸濁系やトリクル方式でも行うことができる。液相懸濁系の場合、水素化反応触媒を不飽和炭化水素に対して0.1～10重量%使用し、反応温度80～300℃、好ましくは100～250℃、水素圧1～200kg/cm²G、好ましくは10～150kg/cm²Gで水素化が行われる。なお、生成した飽和炭化水素は蒸留等により分離される。

【0022】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、原料の転化率及び生成物の選択率（消費された原料に対する生成物の割合）はモル基準で求めた。

【0023】実施例1

〔多孔質リチウムアルミネートの調製〕純水300mlに硝酸リチウム（LiNO₃）4.87gと硝酸亜鉛〔Zn(NO₃)₂・2H₂O〕7.0gを溶解して、水浴上で80℃に加熱した後、同温度で攪拌しながら、この溶液にアルミナゾル150g（Al₂O₃として20重量%）を徐々に加えて1時間攪拌した。次いで、得られた泥状物をロータリーエバポレーターに入れて水分を蒸発させた後、押し出し成型して粒状物を得た。この粒状物を、空気中にて、110℃で乾燥し、更に300℃で2時間熱処理し、最後に500℃で3時間、800℃で5時間焼成した。得られた焼成物（多孔質リチウムアルミネート）は、XRD分析（図1）及びICP分析より、Li:Zn:Al=0.6:0.2:5のリチウム亜鉛アルミネート（Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈）であった。また、その比表面積（BET比表面積）は81m²/gであり、水銀圧入法により平均細孔径は114Åで、細孔容積は0.31ml/gであった。なお、XRD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は7%であった。

【0024】〔水素化反応用触媒の調製〕塩化ルテニウム（RuCl₃・3H₂O）1.2933gを塩酸3mlと蒸留水17.8mlの溶液に溶解し、この溶液に前記の多孔質リチウムアルミネート（リチウム亜鉛アルミネート）9gを加えた。蒸発乾固法により該リチウムアルミネートに塩化ルテニウムを担持させた後、得られた固形物を7.7重量%硝酸ナトリウム水溶液50ml中で60℃にて6時間還元した。次いで、還元物を濾過し

て水洗し、窒素雰囲気中、130℃で乾燥して、ルテニウム金属が多孔質リチウムアルミネートに担持された水素化反応用触媒(A)を得た。この触媒のルテニウム担持量は多孔質リチウムアルミネートに対して5重量%であった。

【0025】〔シュウ酸ジメチルの水素化〕130ml容のオートクレーブに、シュウ酸ジメチル7.7g、メタノール80ml、及び実施例1で得られた水素化反応用触媒(A)2gを入れ、水素圧60kg/cm²Gの定圧で130℃にて5時間水素化反応を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、シュウ酸ジメチル転化率が95.4%で、グリコール酸メチル選択率が86.5%であった。

【0026】比較例1

〔水素化反応用触媒の調製〕実施例1において、多孔質リチウムアルミネートに代わりに市販のγ-アルミナ(RN:水沢化学製)を800℃で5時間焼成したものを用いたほかは、実施例1と同様の操作を行って、ルテニウム金属がアルミナに担持された水素化反応用触媒(B)を得た。この触媒のルテニウム担持量はアルミナに対して5重量%であった。なお、このアルミナの焼成物は、比表面積が170m²/gであり、平均細孔径が123Åで、細孔容積は0.4ml/gであった。また、XRD分析に基づくプロファイルフィッティングにより、そのスピネル構造体の四面体酸素の中心金属の欠陥割合は35%であった。

【0027】〔シュウ酸ジメチルの水素化〕実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、シュウ酸ジメチル転化率が89.1%で、グリコール酸メチル選択率が79.2%であった。実施例1及び比較例1の結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	シュウ酸 ジメチル 転化率 %	グリコール酸 メチル 選択率 %
実施例1	A	95.4	86.5
比較例1	B	89.1	79.2

A: Ru-Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈
B: Ru-Al₂O₃

【0029】実施例2

〔キノリンの水素化〕130ml容のオートクレーブに、キノリン(純度99.9%;イオウ分1ppm)60gと実施例1で得られた水素化反応用触媒(A)3gを入れ、水素圧100kg/cm²Gの定圧で180℃にて30時間水素化反応を行った。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、キノリン転化率が98.1%で、パーヒドロキノリン選択率が95.5%であった。

【0030】比較例2

〔キノリンの水素化〕実施例1において、水素化反応用触媒(A)の代わりに上記の水素化反応用触媒(B)2gを用いたほかは、実施例1と同様に水素化反応を行った。その結果、キノリン転化率が78.7%で、パーヒドロキノリン選択率が75.8%であった。実施例2及び比較例2の結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

実施例 及び 比較例	水素化 反応用 触媒	キノリン 転化率 %	パーヒドロ キノリン 選択率 %
実施例2	A	98.1	95.5
比較例2	B	78.7	75.8

A: Ru-Li_{0.6}Zn_{0.2}Al₅O₈
B: Ru-Al₂O₃

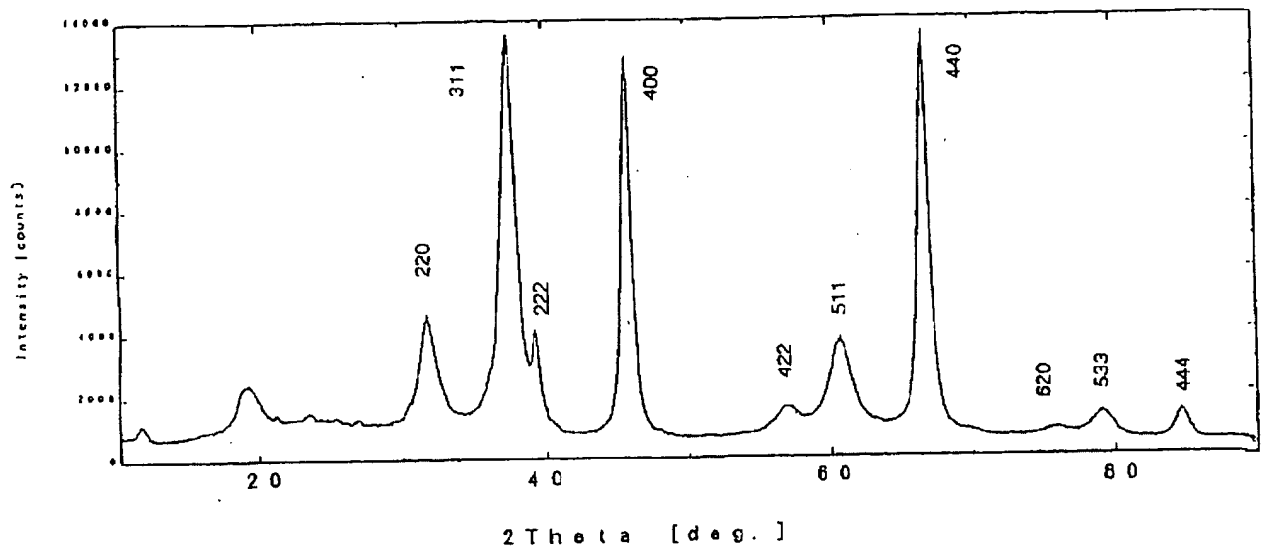
【0032】

【発明の効果】本発明により、副反応を引き起こすことなく、有機物の蓄積や炭化による触媒の劣化を引き起こさない、高活性の水素化反応用触媒を提供できる。本発明の水素化反応用触媒は、特にエステルや不飽和炭化水素などの水素化反応用触媒として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた多孔質リチウムアルミネート(リチウム亜鉛アルミネート)のXRDスペクトルを示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C07C 31/20

67/32

69/675

識別記号

FI

C07C 31/20

67/32

69/675